

**IMACT RESISTANT MODIFIED POLYESTER COMPOUND****Publication number:** JP61163958**Publication date:** 1986-07-24**Inventor:** SUCHIIBUN ROBAATO DANKURU; CHIYAARUZU  
DORISUKOORU MEISON**Applicant:** ALLIED CORP**Classification:****- International:** C08L77/00; C08L7/00; C08L21/00; C08L23/00;  
C08L23/08; C08L33/00; C08L33/02; C08L51/00;  
C08L51/02; C08L67/00; C08L67/02; C08L101/00;  
C08L77/00; C08L7/00; C08L21/00; C08L23/00;  
C08L33/00; C08L51/00; C08L67/00; C08L101/00;  
(IPC1-7): C08L23/08; C08L51/00; C08L67/02**- european:** C08L67/02**Application number:** JP19860003376 19860110**Priority number(s):** US19850690290 19850110**Also published as:**

EP0187650 (A2)

US4659767 (A1)

EP0187650 (A3)

**Report a data error here****Abstract not available for JP61163958**

---

**Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**

**Family list**  
5 family members for:  
**JP61163958**  
Derived from 4 applications.

Back to JP61163958

- 1 **IMPACT MODIFIED POLYESTER BLENDS**  
Publication info: CA1238740 A1 - 1988-06-28
- 2 **Impact modified polyester blends.**  
Publication info: EP0187650 A2 - 1986-07-16  
EP0187650 A3 - 1987-12-09
- 3 **IMACT RESISTANT MODIFIED POLYESTER COMPOUND**  
Publication info: JP61163958 A - 1986-07-24
- 4 **Impact modified polyester blends**  
Publication info: US4659767 A - 1987-04-21

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(J.P.)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭61-163958

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)7月24日  
 C 08 L 67/02 8118-4J  
 //(C 08 L 67/02 6681-4J  
 51:00 6609-4J 審査請求 未請求 発明の数 4 (全9頁)  
 23:08)

⑮ 発明の名称 耐衝撃性改質ポリエステル配合物

⑯ 特 願 昭61-3376

⑰ 出 願 昭61(1986)1月10日

優先権主張 ⑱ 1985年1月10日 ⑲ 米国(U.S.) ⑳ 690290

㉑ 発 明 者 スチーブ・ロバー アメリカ合衆国ニュージャージー州07836, フランダー  
 ト・ダンクル ス, ルート 206, 151  
 ㉒ 発 明 者 チャールズ・ドリスコ アメリカ合衆国ニュージャージー州07928, チャタム, デ  
 ール・メイソン ール・ドライブ 65  
 ㉓ 出 願 人 アライド・コーポレー アメリカ合衆国ニュージャージー州モーリス・カウンテ  
 ション イ, モーリス・タウンシップ, コロンビア・ロード・アン  
 ド・パーク・アベニュー (番地なし)  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外5名

## 明 細 書

## 1. (発明の名称)

耐衝撃性改質ポリエステル配合物

## 2. (特許請求の範囲)

- (1) A) 配合物の総ポリマー重量に対し約50～約99重量%の線状飽和ポリエステル；ならびに
- B) 総ポリマー重量に対し約1～約50重量%の、耐衝撃性を改良する量の、
- 1) 配合物の総ポリマー重量に対し約10～約49重量%の、エラストマーコアおよび硬質熱可塑性シェルを有するアクリレート含有コア-シェルポリマー；ならびに
- 2) 約1～約40重量%の、2～8個の炭素原子を有する $\alpha$ -オレフィンと、3～8個の炭素原子を有する不飽和カルボン酸、およびそれらの塩および親水物から選ばれるモノマーとのコポリマーの組合せ

からなり、配合物のアイソット衝撃値がコア-

シェルポリマーまたは $\alpha$ -オレフィン系コポリマーを組成で前記組合せと同一を含む配合物の場合よりも大きいものである、耐衝撃性改質線状飽和ポリエステル配合物。

- (2) 線状飽和ポリエステルがポリ(エチレンテレフタレート)である、特許請求の範囲第1項に記載の配合物。
- (3) コア-シェルポリマーの量が配合物の総ポリマー重量に対し約20～約48%であり、 $\alpha$ -オレフィン系コポリマーの量が配合物の総ポリマー重量に対し約1～約40%である、特許請求の範囲第2項に記載の配合物。
- (4) コア-シェルポリマーの量が配合物の総ポリマー重量に対し約10～約49%であり、 $\alpha$ -オレフィン系コポリマーの量が配合物の総ポリマー重量に対し約1～約40%であり、 $\alpha$ -オレフィン系コポリマーがエチレン-アクリル酸コポリマーである、特許請求の範囲第1項または第2項に記載の配合物。
- (5) コア-シェルポリマーの量が配合物の総ポリ

特開昭61-163958(2)

マー樹脂に対し約10～約49%であり、 $\alpha$ -オレフィン系コポリマーの量が配合物の総ポリマー重量に対し約1～約40%であり、 $\alpha$ -オレフィン系コポリマーがエチレン-メタクリル酸コポリマーである、特許請求の範囲第1項または第2項に記載の配合物。

(6) A) 配合物の総ポリマー重量に対し約50～約99重量%の線状飽和ポリエステル；ならびに

B) 配合物の総ポリマー重量に対し約1～約50重量%の、耐衝撃性を改良する量の、

1) 配合物の総ポリマー重量に対し約10～約49重量%の、エラストマーコアおよび硬質無可塑性シェル；および

2) 配合物の総ポリマー重量に対し約1～約40重量%のエチレン-アクリル酸コポリマーもしくはエチレン-メタクリル酸コポリマー（その重量は100%まで金属の陽イオンにより中和されており、該エチレン系コポリマーは少なくとも約70モル%のエチレン単位を含む）

マーまたはエチレン-メタクリル酸コポリマー（コポリマーは100%までカルシウム、マグネシウム、亜鉛または鉛の陽イオンで中和され；該エチレン系コポリマーは少なくとも約70モル%のエチレン単位を含む）

の組合せ

からなり、配合物のアイゾット衝撃値はコアーシェルポリマーまたはエチレン系コポリマーを単独で上記組合せと同一量含む配合物よりも大きいものである、耐衝撃性改質ポリ（エチレンテレフタレート）配合物。

(8) 配合物が配合物の重量に対し150%までの充填材を含む、特許請求の範囲第1項または第7項に記載の配合物。

(9) 充填材がガラス繊維系充填材である、特許請求の範囲第1項または第7項に記載の配合物。

(10) 特許請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、第6項または第7項に記載の配合物から成形された物品。

の組合せ

からなり、配合物のアイゾット衝撃値はコアーシェルポリマーまたはエチレン系コポリマーを単独で上記組合せと同一量含む配合物の場合よりも大きいものである、耐衝撃性改質ポリ（エチレンテレフタレート）配合物。

(7) A) 配合物の総ポリマー重量に対し約50～約99重量%の線状飽和ポリエステル；ならびに

B) 配合物の総ポリマー重量に対し約1～約50重量%の、耐衝撃性を改良する量の、

1) 配合物の総ポリマー重量に対し約10～約49重量%の、アクリル酸ブチルを含むモノマー混合物から重合されたエラストマーコアおよびアクリル酸アルキル（アルキルはメチルまたはエチル）を含むモノマー混合物から重合された硬質無可塑性シェルを有するアクリレート含有コアーシェルポリマー；ならびに

2) 配合物の総ポリマー重量に対し約1～約40重量%の、エチレン-アクリル酸コポリ

### 3.（発明の詳細な説明）

本発明は改良された耐衝撃性を有する線状飽和ポリエステル配合物に関する。この配合物はアクリレート含有コアーシェルポリマー、ならびに2～8個の炭素原子を有する $\alpha$ -オレフィンと3～8個の炭素原子を有する不飽和カルボン酸およびその誘導体（塩、無水物などを含む）から選ばれたモノマーとのコポリマーの組合せを耐衝撃性が改良される量含有する。グラフトポリマーも含まれる。

線状飽和ポリエステル、たとえば芳香族ジカルボン酸の線状飽和ポリエステルを耐衝撃性に関して改良しうるのは当該技術分野において知られている。たとえばこの種のポリエステルの耐衝撃性が、一定量の特定のコアーシェルポリマーをポリエステルに配合することにより改良されることは知られている。この種のコアーシェルポリマーはコア（心）がエラストマー特性をもち、シェル（外殻）が実質的に硬質の無可塑性をもつ小分子状のものである。また、2～8個の炭素原子を有

## 特開昭61-163958(3)

する $\alpha$ -オレフィンと3~8個の炭素原子を有する不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれたモノマーとのカルボン酸含有コポリマー（たとえばエチレン-アクリル酸コポリマーまたはエチレン-メタクリル酸コポリマー）を一定量配合することにより耐衝撃性が改良されたポリエステル配合物も知られている。さらに、特定のエラストマー、たとえばポリブタジエン、ブタジエン-スチレンゴム状コポリマー、ブタジエン-アクリロニトリルゴム状コポリマー、エチレン-プロピレンゴム状コポリマー、ポリイソブテンおよびポリイソブレンを含有させることによってポリエステルの衝撃強度をある程度改良しうることも当該技術分野で知られている。

ポリエステル配合物の衝撃強度を改良することによってポリエステル配合物がもつ他の望ましい特性の損失はたとえあったとしても比較的少ないことが認められる。たとえばポリエステルの耐熱点度は、衝撃強度を有意に高めるのに必要な量の耐衝撃性改良剤の含有により著しく増大しないことが望

まれる。

本発明は、ポリエステル配合物の重量に対し約50~約99重量%の線状飽和ポリエステル（たとえば芳香族ジカルボン酸から形成される線状飽和ポリエステル、たとえばポリ（エチレンテレフタレート））；ならびに約1~約50重量%（耐衝撃性を改良する量）の、アクリレート含有コア-シェルポリマー、ならびに2~8個の炭素原子を有する $\alpha$ -オレフィンと3~8個の炭素原子を有する不飽和カルボン酸およびその誘導体（塩、無水物などを含む）から選ばれたモノマーとのコポリマー（これらのモノマーから形成されるグラフトコポリマーを含む）の組合せからなる、改良された耐衝撃性を有する線状飽和ポリエステル配合物である。コポリマーの例はエチレン-アクリル酸コポリマー、エチレン-メタクリル酸コポリマー、これらのコポリマーの有効な金屈集、およびそれらの組合せよりなる群から選ばれたエチレン系コポリマーである。ポリエステル配合物の総ポリマー重量に対し50%を超えない、配合物の耐衝撃性

改良両組合せ分において、コア-シェルポリマーの量は約10~約49%、 $\alpha$ -オレフィン系コポリマーの量は約1~約40%の範囲にあることが可能であり；好ましくはコア-シェルポリマー約15~約48%および $\alpha$ -オレフィン系コポリマー約2~約30%；合わせて好ましくはコア-シェルポリマー約20~約48%および $\alpha$ -オレフィン系コポリマー約4~約8%である（%はすべてポリエステル配合物の総ポリマー重量に対するものである）。選ばれた組合せの採用により得られる耐衝撃性の改良は、組成物において上記組合せのうち一方の成分の等重量で置換することにより得られる改良よりも実質的に大きい。

コア-シェルポリマーのコアはエラストマー状であり、コア-シェルポリマーの重量に対し約25~約95重量%からなり、コア-シェルポリマーの重量に対し約75~約99.8%のアクリル酸（ $C_1-C_6$ ）アルキル、約0.1~約5重量%の炭酸エステルモノマー、および約0.1~約5重量%のグラフト結合用モノマーを含むモノマー混合物の組合せによ

って製造される。コア-シェルポリマー粒子のシェルはコア-シェルポリマー粒子の総重量に対し約5~約15%からなる。コア-シェルポリマー粒子のシェル部分のポリマーは硬質の熱可塑性ポリマーであり、メタクリル酸（ $C_1-C_6$ ）アルキルを含み、最終的な熱可塑性シェルの表面に防食となる官能基を与える物質を含まないモノマー混合物の組合せによって製造される。

本発明の配合物を調製する際に用いられる $\alpha$ -オレフィン系コポリマーは少なくとも70モル%の $\alpha$ -オレフィンポリマー単位を含み、これは3~8個の炭素原子を有する不飽和カルボン酸およびその誘導体（塩、無水物などを含む）から選ばれたモノマーの混合物により得られる。エチレン/カルボン酸コポリマーの製造に適したカルボン酸含有モノマーには、3~6個の炭素原子を有する不飽和モノカルボン酸およびそれらの混合物よりなる群から選ばれたモノマーが含まれる。この種のモノマーの代表例にはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸およびフマル酸が

## 特開昭61-163958(4)

含まれる。好ましいものはアクリル酸およびメタクリル酸であり、より好ましいものはアクリル酸である。

本発明は、ポリエステル配合物の重量に対し約50～約99重量%の鎖状飽和ポリエステル（たとえば芳香族ジカルボン酸から形成される鎖状飽和ポリエステル、たとえばポリ（エチレンテレフタレート））；ならびに約1～約50重量%（耐衝撃性を改良する為）の、アクリレート含有コアーシェルポリマー、ならびに2～8個の炭素原子を有する $\alpha$ -オレフィンと3～8個の炭素原子を有する不飽和カルボン酸およびその誘導体（塩、無水物などを含む）から選ばれるモノマーとのコポリマー（これらのモノマーから形成されるグラフトコポリマーを含む）の組合せからなる、改良された耐衝撃性を有する鎖状飽和ポリエステル配合物である。コポリマーの例はエチレン-アクリル酸コポリマー、エチレン-メタクリル酸コポリマー、これらのコポリマーの有効な金属塩、およびこれらの組合せよりなる群から選ばれる。ポリエステル

ル配合物の総ポリマー重量に対し50%を超えない、配合物の耐衝撃性改良剤組合せ分において、コアーシェルポリマーの量は約10～約49%、 $\alpha$ -オレフィン系コポリマーの量は約1～約40%の範囲内にあることが可能であり；好ましくはコアーシェルポリマー約15～約48%および $\alpha$ -オレフィン系コポリマー約2～約30%であり；さらに好ましくはコアーシェルポリマー約20～約45%および $\alpha$ -オレフィン系コポリマー約4～約8%である

（%はすべてポリエステル配合物の総ポリマー重量に対するものである）。選ばれた組合せの採用により得られる耐衝撃性の改良は、組成物において上記組合せのうち一方の成分の等重量で置換することにより得られる改良よりも実質的に大きい。

本発明の配合物には、芳香族ジカルボン酸の鎖状飽和ポリエステルが含まれる。好ましい鎖状飽和ポリエステルにはポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）が含まれ、ポリ（エチレンテレフタレート）がこれを用いて得られる低い成形温度のため好ましい。

本発明に用いるのに適したポリ（エチレンテレフタレート）は玻璃転移温度約0.4～約1.2、好ましくは約0.4～約1.0、さらに好ましくは約0.6～約0.8をもつことが望ましい。玻璃転移温度は60：40（重量/重量）比のフェノールおよびテトラクロルエタン中におけるポリ（エチレンテレフタレート）の降度の粘度値を温度ゼロに外挿することによって得られる。測定値は25℃に標準化される。ポリ（エチレンテレフタレート）は約250～275℃で熔融する。ポリ（エチレンテレフタレート）は助剤（10%まで）の他のモノマー、たとえば1、4-シクロヘキシルジメチルジオール、ブチレンジオール、ネオペンチルジオール、クエチレングリコールまたはグリタール酸を含むうる。

コアーシェルポリマー成分は、通常はアクリル酸アチル単位、特にアクリル酸 $n$ -アチル単位を含むであろう。コアーシェルポリマー粒子の第1段すなわちコアはエラストマーの性質をもつものであり、シェル部分は硬質の熱可塑性のものである。この段のコアーシェルポリマーは米国特許第

4,098,282号明細書（ファルナムら）に記載されている。コアーシェルポリマーはエラストマーコア約25～95重量%、および機械的な硬質熱可塑性シェル約5～約75重量%からなる多相複合ポリマーである。所望により1または2以上の中間段、たとえば約75～100重量%のステレンから重合された中間の段があってもよい。第1段のコアはアクリル酸（ $C_1-C_6$ ）アルキル約75～99.9重量%からなるモノマー混合物を重合させて約10℃以下の $T_g$ をもつアクリルゴム系コアとなすことにより製造される。このモノマー混合物は架橋用モノマー約0.1～6重量%を含有し、さらにグラフト結合用モノマー約0.1～5重量%を含有する；好ましいアクリル酸アルキルはアクリル酸アチルである。架橋用モノマーは複数の付加重合性反応基をもち、これらがすべて実質的に等しい反応温度で重合する多価エチレン性不飽和モノマーである。適切な架橋用モノマーには、ポリオールの多価アクリルエステルおよび多価メタクリルエステル、たとえばブチレンジアクリレートおよびジメタク

## 特開昭61-163958(5)

リレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなど； $\alpha$ -およびトリビニルベンゼン、アクリル酸ビニルおよびメタクリル酸ビニルなどが含まれる。好ましい架橋用モノマーはブチレンジアクリレートである。グラフト結合用モノマーは複数の付加反応性反応基をもち、それらのうち少なくとも1個はこれらの反応基のうちの他の少なくとも1個と実質的に異なる速度で重合する多価エチレン性不飽和モノマーである。グラフト結合用モノマーの構造は、エラストマー相に符合重合の規則に、従ってエラストマー粒子の表面または表面付近に、残存量の不飽和性を与えることである。次いで硬質の熱可塑性シェルをエラストマーコアの表面に重合によって形成する際、グラフト結合用モノマーによりもたらされた残存する不飽和の反応性反応基が後述の反応に関与し、このため硬質の熱可塑性シェルの少なくとも一部がエラストマーコアの表面に化学的に結合する。有効なグラフト結合用モノマーにはエチレン性不飽和酸のアリルエステルたとえばアクリル酸アリル、メ

タクリル酸アリル、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、酸性マレイン酸アリル、酸性フマル酸アリル、および酸性イタコン酸アリルが含まれる。好ましさはこれらよりも若干低いものは、重合性不飽和結合を含まないポリカルボン酸のジアリルエステルである。好ましいグラフト結合用モノマーはメタクリル酸アリルおよびマレイン酸ジアリルである。きわめて好ましいコア-シェルポリマーは2段のみを有し、第1段のコアはコア-シェルポリマーの約80~95重量%からなり、アクリル酸アチル95~99.8重量%、架橋剤としてのブチレンジアクリレート 0.1~2.5重量%、およびグラフト結合剤としてのメタクリル酸アリルもしくはマレイン酸ジアリル 0.1~2.5重量%からなるモノマー系の重合によって製造され、最後の硬質熱可塑性シェルはメタクリル酸メチル約60~100重量%を含むモノマー重合物の重合によって製造される。本発明の組成物の調製に用いられるコア-シェルポリマーは、耐衝撃性改良用組合せの耐衝撃性増強特性を妨害

する反応性ポリマー外液をシェル上に含まない。

コアが実質的に飽和され、アクリル酸アチルからなることが好ましいが、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、およびアクリルエラストマーもしくはポリウレタンエラストマーも使用できる。ジエン系エラストマーにはポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリ(シアノブタジエン)、ブタジエン-スチレン、およびエチレン-プロピレンゴム状コポリマーが含まれる。ジエン系エラストマーの製造に用いられるジエンモノマーは約50重量%までの他のモノマー、たとえばアクリル酸-およびメタクリル酸 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリルおよび置換アクリロニトリル、ビニルエーテル、ビニルアミド、ビニルエステルなどと共に重合してもよい。先に、アクリル系コアに関して述べたように、コアは適宜な架橋性、およびシェルポリマーの作成のために形成されるポリマーと化学的に反応する可能性を必要とする。

シェルモノマー系はT<sub>g</sub>が少なくとも20℃であ

る限り、メタクリル酸 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ジアリルなどからなってもよい。好ましくは、第1段モノマー系は少なくとも50重量%のメタクリル酸アルキル(アルキルは1~4個の炭素原子を有する)、たとえばメタクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどである。さらに、最終段のポリマーがポリ(アルキレンテレフタレート)を分解しやすい単位、たとえば置換、水酸基、アミノ基およびアミド基を含まないことが好ましい。

硬質エラストマーコアは好ましくは約-25℃以下のガラス転移温度、ならびにそのエラストマーに対する度“溶剤”すなわちポリマーの溶解性パラメーターに近似する溶解性パラメーターをもち、極性および水素結合能が類似する溶剤中で測定して約2~20の溶解度をもつ。たとえばポリブタジエンについては、溶解度の測定に用いた溶剤にはベンゼン、トルエンおよびテトラヒドロフランが含まれ、アクリル系エラストマーについては

## 特開昭61-163958(6)

適切な溶剤にはアセトン、ベンゼンおよびトルエンが含まれる。

エラストマーコアは塊状で、乳濁液中で、または溶液中で製造される。塊状で、または溶液中で製造されたものは、これに硬質ポリマーシェルの添加する前に既知の方法で水性乳濁液に浸えらる。

コアシェルポリマーは、コアから離れた別個の硬質ポリマー粒子よりもエラストマーコアの周囲に硬質ポリマーシェルの形成する方に好都合な既知の方法によってシェル用モノマーをエラストマーコアの乳濁液の存在下で乳化重合させることによって製造できる。

エラストマーコア乳濁液は好ましくは重量平均粒子直径 0.3ミクロン以上をもち、上記エラストマーに添加する重量から計算した硬質ポリマーシェルの厚さは、凝固および乾燥に際してコアシェル粒子の脱粒を防ぐためには、またポリアミド中におけるコアシェルポリマーの均質な分散を形成しうするためには、少なくとも約 0.025ミク

ロンであることが好ましい。より好ましくは、粒子直径は約 0.3~約 0.8ミクロンであり、さらに好ましくは約 0.4~約 0.7ミクロンであり、これにより凝固および乾燥工程における乳濁液の凝集および脱粒を防止するために必要な硬質ポリマーシェルの割合は最小限に抑えられる。

エラストマーコアが乳化重合により製造されたブタジエン系ポリマーまたはアクリル系ポリマーからなる場合、粒径は一般に約 0.1~約 0.2ミクロンである。播種法はより大きな粒径の乳濁液を提供しうる。しかし大きな粒径のものを製造するのに好都合な乳化重合条件は有意の程度のエラストマーコア凝固を生じさせ、これにより結合がまの閉塞を起こし、ポリアミド中における多相コアシェルポリマーの微細な均質分散の形成を減じる可能性があるため、粒径 0.1~0.2ミクロンの乳濁液を制御下に凝集させることによって約 0.3~約 0.8ミクロンの範囲の大型粒径のブタジエン系およびアクリル系エラストマーコア乳濁液となすことが一般に好ましい。粒径は常法により、

たとえば適当の水溶性カルボン酸またはこれらの酸の無水物の添加により行うことができる。凝集した乳濁液を次いで適切な乳化剤の添加により安定化する。

硬質ポリマーシェルの製造するための場合は、エラストマーコア乳濁液の表面におけるこの表面上への重合に好都合な条件下で行われ、従って実質的な数の新たな“種”または粒子が乳濁液中に形成されることはない。これは一般にモノマー、乳化剤および開始剤の添加率の制御により達成される。コアエラストマー乳濁液の形成後は乳化剤を添加しないことが好ましい。重合が実質的に終了した時点で、多相コアシェルポリマーを常法により、たとえば凍結により、少量の強酸（たとえば塩酸）を所望により含有する凝固用溶剤（たとえばメタノール）の添加により、または多価金属塩（たとえば硫酸マグネシウムまたは硫酸アルミニウム）の水溶液の添加により凝固させる。凝固した乳濁液を水洗し、乾燥させる。

KM-330 の表示のもとにローム・アンド・ハ

ース・カンパニーにより販売されているアクリル系ブチル含有コアシェルポリマーが本発明の実施に適用していることが認められた。

本発明の配合物の調製に用いられる $\alpha$ -オレフィン系コポリマーは一般的に重合法により製造され、市販されている。このコポリマーは3~8個の炭素原子を有する不飽和カルボン酸およびその誘導体（塩、無水物などを含む）から選ばれるモノマーでの共重合によって得られる重合体単位を含む。カルボン酸重合体単位はコポリマー鎖（分枝鎖を含む）に沿ってランダムに分布している。 $\alpha$ -オレフィン単位は配合物の製造に用いられるコポリマー中に少なくとも10モル%まで存在する。コポリマーは $\alpha$ -オレフィン単位88~97重量%、ならびに3~8個の炭素原子を有する不飽和カルボン酸およびその誘導体（塩、無水物などを含む）から選ばれるモノマーの共重合により得られる重合体単位約3~約20重量%からなることが望ましい。グラフトコポリマーも含まれる。

$\alpha$ -オレフィン-炭素コポリマーの製造に適した



## 特開昭61-163958(ア)

カルボン酸含有モノマーには、3～6個の炭素原子を有する不飽和モノカルボン酸、4～8個の炭素原子を有する不飽和ジカルボン酸、およびそれらの混合物よりなる群から選ばれるモノマーが含まれる。この種のモノマーの代表例にはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸およびメタクリル酸、が含まれ、アクリル酸がより好ましい。

有用なイオン性コポリマーは式  $RCH=CH_2$  (式中RはH、または1～8個の炭素原子を有するアルキル基である) の $\alpha$ -オレフィン、および3～8個の炭素原子を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のランダムイオン性コポリマーである。これらのイオン性コポリマーは金属イオンで中和されたカルボン酸基少なくとも10%を含む。本発明の組成物に使用できるランダムイオン性コポリマーは米国特許第3,264,272号明細書に記載されており、これをここに参考として引用する。

本発明に使用できるイオン性コポリマーの製造

術分野で知られている幾つかの方法、たとえば赤外線分析または滴定により測定できる。これらの方法は「イオン性コポリマー」(エル・ホリディ、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ社出版、ニューヨークおよびトロント(1975)) 74～75頁に示されている。

本発明のイオン性コポリマーの製造に使用できるコポリマーにはエチレンと $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のコポリマーが含まれ、エチレンと重合しうる不飽和カルボン酸にはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびエタクリル酸が含まれる。さらに、この種のコポリマーは米国特許第4,174,337号明細書に記載され、使用された型のコポリマーであってもよく、これをここに参考として引用する。

特定の値のモノマーを、これらの追加モノマーが本発明の組成物の特性を妨害しない限り混合組成物に導入することができる。

本発明の組成物の望ましい特性を妨害しない限り、カルボン酸基の一部がエステル基(たとえ

に適した金属陽イオンには元素周期表のI、II、III、IV-AおよびVIII族(IおよびIV族が好ましい)の金属の1価、2価、および3価のイオンが含まれる。適切な1価陽イオンにはナトリウム、カリウム、リチウム、セシウム、銨、水銀および銅の陽イオンが含まれる。適切な2価陽イオンにはバリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、銅、カドミウム、水銀、スズ、鉛、鉄、コバルト、ニッケルおよび亜鉛の陽イオンが含まれる。適切な3価陽イオンにはアルミニウム、スカンジウムおよび鉄の陽イオンが含まれる。本発明の組成物の目的に対して、イオン性コポリマーの形成に用いられる好ましい金属陽イオンは亜鉛、マグネシウム、カルシウムおよび鉛であり、亜鉛が最も好ましい。

陽イオンによるイオン性コポリマーの中和度は、カルボン酸基の少なくとも10%でなければならない。一般に少なくとも50%の酸基を中和することが望ましい。酸度の約50～70%、または約40～約60%の中和が好ましい範囲である。中和度は当該

バメチルエステルまたはエチルエステル)であってもよい。

本発明に用いられるポリエステルに対する他の添加物、たとえば充填材、色素、ポリエポキシド、抗酸化剤、可塑剤、顔料、成膜剤、界面剤、紫外線安定剤、電の安定剤、微泡剤などを本発明の組成物に含有させることができる。

配合物の各成分を均質的な均質配合物となすために溶融押出またはバッチ混合などの標準法により混合することができる。均質性を改良し、この種の均質な配合物の調製を容易にするために、特定の補助剤を添加してもよい。

本発明の最終配合物はポリエステルを、耐衝撃性改良用組合せのポリマー成分とドライブレンドすることによって調製できる。タンブラリングによる一般的な混合が適切である。ポリエステル配合物は溶融押出その他の方法により目的とする均質配合物となすことができる。目的とする耐衝撃性改良ポリエステル組成物の押出ストランドを切断してペレットとなし、このペレットを均質性の融

## 特開昭61-163958(B)

保のためタンブリングし、乾燥させて目的としない成分を除去する。

ガラス繊維は好ましい充填材である。所望により他の既知の充填材も使用できる。充填材の含量はポリエステル約 150 重量%まで、好ましくは約 50〜約 120 重量%までである。

本発明のポリエステル組成物は有用な物品に成形するために用いられる。好ましい成形法は射出成形である。ポリエステル組成物を射出機中で溶融ブレンドし、溶融物を常法により目的とする物品の形状をもつ型に注入する。成形された物品を使用のために型から取出す。

以下の実施例は本発明の性質および本発明の実施態様を説明するために提示されるものであり、本発明は実施例の非限に限定されると解すべきではない。

## 実 施 例

屈延粘度数 0.66 ~ 0.75 をもつポリ(エチレンテレフタレート)および次表に示すポリマー成分を用いて溶融配合物を調製した。各成分をタン

ブリングによって表に示す量のポリ(エチレンテレフタレート)と混合した。ポリマー配合物を1インチ(約25.4mm)の一軸スクルー押出機により約 500下(約 230℃)の温度で溶融ブレンドした。

生成したポリエステル配合物を押出した。押出されたストランドを切断してペレットにした。このペレットを均質性の確保のためタンブリングし、次いで乾燥させて水分 0.02 %以下にした。

乾燥したペレットから 550下(約 288℃)で試験片を成形した。型は 100℃(約 38℃)であった。ノッチ付アイゾット衝撃値はASTM試験 D-256 による。

ポリマー	重 量 %				
	1	2	3	4	5
PET <sup>1</sup>	100	75	70	75	75
コアーシエル 330 <sup>2</sup>	--	25	30	20	20
エチレン-アクリル酸 コポリマー <sup>3</sup>	--	--	--	5	--
エチレン-メタクリル酸 コポリマー(硬質) <sup>4</sup>	--	--	--	--	5
ノッチ付アイゾット衝撃値 (ft. lb/in (kg · m/cm))					
平均値	0.55 (0.03)	3.1 (0.17)	3.1 (0.2)	16.6 (0.9)	23.5 (1.3)

  

個々の値	0.545 (0.030)	3.14 (0.17)	3.14 (0.17)	20.2 (1.10)	22.6 (1.23)
	0.545 (0.030)	3.14 (0.17)	3.20 (0.18)	18.9 (1.03)	22.6 (1.23)
	0.545 (0.030)	3.30 (0.18)	3.14 (0.17)	20.6 (1.12)	22.6 (1.24)
	0.545 (0.030)	2.78 (0.15)	3.30 (0.18)	19.9 (1.08)	26.4 (1.44)
	0.545 (0.030)	2.66 (0.16)	2.70 (0.15)	3.5 (0.19)	22.9 (1.25)

## 1. ポリ(エチレンテレフタレート)

2. ローム・アンド・ハース・カンパニーによりアクリロイド(Acryloid) KN-330 として市販されている。

3. コポリマーは 6.5 重量%のアクリル酸単位を含む。

4. イー・アイ・デュボン・デ・ネモアス・アンド・カンパニーによりスurlin(Surlin) 1801として市販されている(至給 8 重量%)。

組成物 "4" の調製に際してアクリロイド KN-330 の代わりにアクリロイド KN-334 ポリマーを使用した場合、衝撃値 1.3 ft. lb/in. (約 0.07 kg · m/cm) が得られる。アクリロイド KN-330 および 334 はこれらに用いる原料によれば双方とも同一モノマーから製造されている。

KN-334 の方が大きな割合の抽出性成分を含むことが認められている。トルエン、2.42 %対 14.67 %；90%塩酸、5.25 %対 10.99 %；トリフルオールエタノール、4.75 %対 9.7 %；メチルエチルケトン、2.64 %対 7.90 %。これらのデ

特開昭61-163958(9)

ータに基づけば、より低い耐熱値が得られたのは  
KH-334 コア-シェルポリマーにおける架橋がよ  
り少ないことによると思われる。

代理人 弁理士 湯 沢 部



(外付)